

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-345111

(P2001-345111A)

(43)公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51)Int.Cl.  
H 01 M 8/02

識別記号

F I  
H 01 M 8/02コード\*(参考)  
P 4 J 1 0 0  
E 5 H 0 2 6C 08 F 214/18  
H 01 M 8/10C 08 F 214/18  
H 01 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-98810(P2001)

1044

(22)出願日 平成13年3月29日 (2001)

株式会社

(31)優先権主張番号 特願2000-98598(P2000)

千代田区有楽町一丁目12番1号

(32)優先日 平成12年3月31日 (2000)

説明

(33)優先権主張国 日本 (JP)

県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に  
出願 (平成11年度、新エネルギー・産業技術開  
発、運輸・民生用高効率エネルギー・システム技  
固体高分子型燃料電池の研究開発 高性能電池  
ためのイオン交換膜に関する研究、高聚再生法  
適用を受けるもの)

株式会社内

一郎

県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

株式会社内

博司

県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電解質膜及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】低抵抗かつ高強度の陽イオン交換膜を電解質膜  
として有し、初期性能及び長期的性能の安定性に優れる  
固体高分子型燃料電池の提供。【解決手段】フィブリル纖維径が1μm以下のフィブリ  
ルが全フィブリル数の70%以上を占めるフィブリル状  
のフルオロカーボン重合体からなる補強材で補強され  
た、スルホン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体  
からなる厚さ3~70μmの陽イオン交換膜を電解質膜  
とする。

(2)

特開2001-345111

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フィブリル状のフルオロカーボン重合体からなる補強材で補強されたスルホン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜であって、厚さが3～70μmであり、かつ前記補強材はフィブリル織維径が1μm以下のフィブリル数が全フィブリル数の70%以上を占めることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項2】前記補強材は、電解質膜全質量中に0.5～15%含まれる請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項3】前記補強材は、ポリテトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を95モル%以上含む共重合体を、補強材全質量中に80%以上含有する請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項4】スルホン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体が、 $CF_3 = CF_2$ に基づく重合単位と $CF_2 = CF(OCF_2CFX_2)-O-(CF_2)_pSO_2H$ に基づく重合単位（ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、pは0～3の整数であり、nは0～12の整数であり、pは0又は1であり、n=0のときはp=0である。）とかなる共重合体である請求項1、2又は3に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項5】スルホン酸基又はその前駆体基を有するバーフルオロカーボン重合体とフィブリル化可能なフルオロカーボン重合体との混合物をフィルム状に成形し、得られたフィルムの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層した後、加熱下で延伸することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項6】加熱下で延伸することにより、前記フィルムは厚さが3～70μmとされかつ前記フルオロカーボン重合体はフィブリルはフィブリル化されてフィブリル織維径が1μm以下のフィブリル数が全フィブリル数の70%以上とされる請求項5に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項7】スルホン酸基の前駆体基を有するバーフルオロカーボン重合体と前記フルオロカーボン重合体との混合物をフィルム状に成形し、前記スルホン酸基の前駆体基を加水分解、酸化型処理した後に加熱下で軸延伸する請求項5又は6に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項8】前記延伸補助フィルムはポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリプロピレンフィルムからなり、延伸は40～150°Cの温度で行う請求項5、6又は7に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項9】請求項1、2、3又は4に記載の電解質膜の両面にガス拡散電極が配置されていることを特徴とす

る固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池用電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。固体高分子型燃料電池は、かつてジェミニ計画及びバイオサテライト計画で宇宙船に搭載されたが、当時の電池出力密度は低かった。その後、より高性能のアルカリ型燃料電池が開発され、現在のスペースシャトルに至るまで宇宙用にはアルカリ型燃料電池が採用されている。

【0003】ところが、近年技術の進歩により固体高分子型燃料電池が再び注目されている。その理由として次の2点が挙げられる。（1）固体高分子電解質として高導電性の膜が開発された。（2）ガス拡散電極層に用いられる触媒をカーボンに担持し、これをイオン交換樹脂で被覆することにより、高い活性が得られるようになった。

【0004】性能をさらに向上させるために、固体高分子電解質膜のスルホン酸基濃度の増加と厚さの低減により電気抵抗を低減させることが考えられる。しかし、スルホン酸基濃度の著しい増加は電解質膜の機械的強度や引張強さを低下させたり、取扱の際に寸法変化を起こしたり、長期運転において電解質膜がクリープしやすくなり耐久性を低下させる等の問題が生じる。一方厚さの低減は電解質膜の機械的強度及び引張強さを低下せたり、さらに膜をガス拡散電極と接合させる場合等の加工性・取扱い性を低下させる等の問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の問題を解決する方法として、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEといふ。）多孔膜にスルホン酸基を有するフッ素系イオン交換ポリマーを含浸する方法が提案されている（特公平5-75835）が、厚さは薄くできるものの多孔体状のPTFEでは膜の電気抵抗が充分に低下しない問題があった。

【0006】これを解決する方法として、陽イオン交換膜がフィブリル状、織布状、又は不織布状のバーフルオロカーボン重合体で補強された陽イオン交換膜が提案された（特開平6-231779）。この膜は抵抗は低く、この膜を用いて作製した燃料電池の発電特性は比較的良好であったが、厚さはせいぜい100～200μmであり、充分に薄くなく厚さムラがあるため、発電特性や量産性の点で不充分であった。

【0007】そこで本発明は、薄くて厚さの均一な補強膜を提供し、発電特性に優れ、量産が可能な固体高分子型燃料電池用電解質膜を提供することを目的とする。

(3)

特開2001-345111

3

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、フィブリル状のフルオロカーボン重合体からなる補強材で補強されたスルホン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜であって、厚さが3～70μmであり、かつ前記補強材はフィブリル纖維径が1μm以下のフィブリル数が全フィブリル数の70%以上を占めることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜を提供する。

【0009】また、本発明は、スルホン酸基又はその前駆体基を有するバーフルオロカーボン重合体とフィブリル化可能なフルオロカーボン重合体との混合物をフィルム状に成形し、得られたフィルムの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層した後、加熱下で2軸延伸することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法を提供する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、スルホン酸基の前駆体基とは、加水分解、酸型化処理等を行うことによりスルホン酸基に変換し得る基をいう。具体的には、-SO<sub>3</sub>F基、-SO<sub>3</sub>C<sub>1</sub>基等が挙げられる。

【0011】本発明において、フィブリル状のフルオロカーボン重合体からなる補強材（以下、フィブリル状補強材という。）は、陽イオン交換膜中に含まれる量が少なくとも、引張強さを高め寸法変化を少なくする等の補強効果を発現できる。また、フィブリル状補強材を含有させることによる膜の抵抗上昇も小さくできるので、有効な補強材である。

【0012】本発明において、フィブリル状補強材で補強された膜の厚さは3～70μmである。3μmより薄いと電極を接合する際に欠陥が発生しやすくなり、70μmより厚いと膜抵抗が増大する。特に厚さが10～30μmであると、膜抵抗も低く欠陥発生もなく、さらに燃料電池に組込んで評価を行うと発電特性が良好で安定しており好ましい。

【0013】本発明におけるフィブリル状補強材は、纖維径が1μm以下のフィブリルが全フィブリル数の70%以上、好ましくは95%以上である。フィブリル状補強材のフィブリルの纖維径は、補強膜の加工成形時に応力がかかることで微細化するため、最終的に得られる、燃料電池に組込む膜で評価する必要がある。

【0014】フィブリル状補強材のフィブリルの纖維径は、膜をエタノール等の極性溶媒に高温で浸漬することによりスルホン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体といふ。）を溶解し、フィブリル状補強材のみを取り出して評価することもできるが、膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察して纖維径と纖維数を評価する方法が、簡便に

4

評価できるので好ましい。フィブリル状補強材のフィブリルは、纖維径1μm以下のフィブリルが全フィブリル数の70%未満であると補強効果が小さくなる。

【0015】本発明で使用するフィブリル状補強材となるフルオロカーボン重合体の含有率は、イオン交換膜全質量中に0.5～1.5%であることが好ましい。0.5%より少ないと補強効果が充分に発現されず、1.5%より多いと膜抵抗が高くなりやすい。2～8%の場合には、膜抵抗が上昇せずかつ補強効果が充分に発現され、さらに成形性も良好であるので特に好ましい。

【0016】本発明におけるフィブリル状補強材は、PTFE又はテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を95モル%以上含む共重合体を、当該補強材全質量中に80%以上含有することが好ましい。PTFE又はテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を95モル%以上含む共重合体の含有率が80%未満であると、微細なフィブリルが形成されにくく補強効果が不充分となるおそれがある。

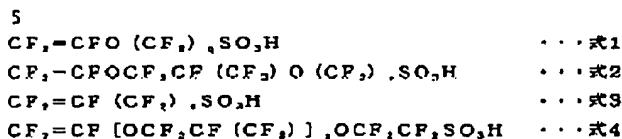
【0017】テトラフルオロエチレンに基づく重合単位を95モル%以上含む共重合体の例としては、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-バーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、テトラフルオロエチレン-バーフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）共重合体、テトラフルオロエチレン-バーフルオロ（ブチルビニルエーテル）共重合体等が挙げられる。これらの共重合体においてテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の含有率が95モル%未満であると、フィブリル化しにくくなり補強効果が低下するので好ましくない。

【0018】本発明におけるスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体としては、従来より公知の重合体が広く採用される。好ましい重合体としては、一般式CF<sub>2</sub>-CF(OCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>X)-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>H（ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、nは0～3の整数であり、n=0のときにはp=0である。）で表されるバーフルオロビニル化合物とバーフルオロオレフィン又はバーフルオロアルキルビニルエーテル等との共重合体が例示される。バーフルオロビニル化合物の具体例としては下式の化合物等が挙げられる。ただし、下式において、qは1～8の整数であり、rは1～8の整数であり、sは0～8の整数であり、zは2又は3である。

【0019】  
【化1】

(4)

特開2001-345111



6

【0020】スルホン酸基を有するバーフルオロビニル化合物に基づく重合単位を含む重合体は、通常 $-SO_2F$ 基を有するバーフルオロビニル化合物を用いて重合される。 $-SO_2F$ 基を有するバーフルオロビニル化合物は、単独重合も可能であるが、ラジカル重合反応性が小さいため、通常は上記のようにバーフルオロオレフィン又はバーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等のコモノマーと共に重合して用いられる。コモノマーとなるバーフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロビレン等が挙げられるが、通常はテトラフルオロエチレンが好ましく採用される。

【0021】コモノマーとなるバーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、 $CF_3=CF-(OCF_2, C*$   
 $CF_3-CPO(CF_3), CF_3$  ··· 式5  
 $CF_3-CPOCF_2, CF(CF_3)O(CF_3), CF_3$  ··· 式6  
 $CF_3=CF[OCF_2, CF(CF_3)], O(CF_3), CF_3$  ··· 式7

【0024】また、バーフルオロオレフィンやバーフルオロ(アルキルビニルエーテル)以外に、バーフルオロ(3-オキサヘpta-1, 6-ジエン)等の含フッ素モノマーもコモノマーとして $-SO_2F$ 基を有するバーフルオロビニル化合物と共に重合させてもよい。

【0025】本発明において、電解質膜を構成するスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、すなわちイオン交換容量としては、0.5~2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7~1.6ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には得られる電解質膜の抵抗が大きくなり、一方高い場合には電解質膜の機械的強度が不充分となる。

【0026】本発明の電解質膜は、引裂強さがどの方向について測定しても2N/mm以上であることが好ましい。また、引裂強さが最も高い方向の引裂強さと最も低い方向の引裂強さとの比が1:1~10:1であることが好ましい。例えば電解質膜が1軸押出し成形によりフィルム状に成形されたものである場合は、通常フィブリルの配向により1軸押出し機を通した方向(以下、MD方向という。)の引裂強さが最も低く、MD方向に垂直な方向(以下、TD方向という。)の引裂強さが最も高くなる。

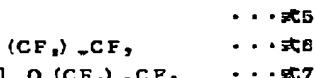
【0027】上記引裂強さは、本発明では以下のように、JIS-K7128に準ずる方法で測定する。膜を90°Cの純水中に16時間浸漬した後、幅5cm、長さ15cmの短冊状サンプルを切り出し、引裂強さを測定したい方向を長さ方向とする。各サンプルは、長さ方向に沿って2等分するように、短辺の中央から長さ15cmの半分の7.5cmまで切れ目を入れる。次いで切れ

\* $Y$ ) $-O-R'$ で表される化合物が好ましい。ただし、式中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、tは0~3の整数であり、R'は直鎖又は分岐鎖の $C, F, \dots$ で表されるバーフルオロアルキル基(1≤u≤12)である。

10 【0022】 $CF_3=CF-(OCF_2, CFY), -O-R'$ で表される化合物の好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる。ただし、下式中、vは1~8の整数であり、wは1~8の整数であり、xは1~3の整数である。

【0023】

【化2】



目部分から引き裂かれるよう切れ端の一方を引張り試験機の上部チャックに、もう一方を下部チャックに取り付け、25°Cにて200mm/分の速度でチャック間を広げ、引裂荷重を測定する。引裂強さは引裂荷重をサンプルの厚さで除した値(N/mm)として算出する。各方向について5~10サンプル程度測定し、その平均値を引裂強さとする。

【0028】本発明においてフィブリル状補強材により補強された電解質膜は、スルホン酸基又はその前駆体基を有するバーフルオロカーボン重合体とフィブリル化可能なフルオロカーボン重合体との混合物をフィルム状に成形し、得られたフィルムの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層した後、加熱下で延伸することにより得られる。電解質膜となるフィルムを延伸する場合、当該フィルムのみを延伸すると破れやすく均一に薄くすることが困難であるが、延伸補助フィルムを積層して延伸すると、電解質膜となるフィルムを均一に薄くできる。すなわち本発明における延伸補助フィルムは、電解質膜となるフィルムの延伸を補助するために積層されるフィルムである。また、このときの延伸は、2軸延伸することが好ましい。

【0029】具体的には以下の手順で作製することが好ましい。

(1) フィブリル化可能なフルオロカーボン重合体とスルホン酸基の前駆体基を有するバーフルオロカーボン重合体(以下、スルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体といふ。)との混合。

(2) (1)で得られた混合物の2軸押出し成形による混練、ペレット化。

50 (3) (2)で得られたペレットを用いて1軸押出し成

(5)

特開2001-345111

8

形によるフィルム化及びフィルム平滑化。

(4) 加水分解、酸型化処理、洗浄、乾燥。

(5) 延伸補助フィルムを積層後、2軸延伸。

【0030】上記(1)～(5)の工程をさらに具体的に説明する。フィブリル状補強材は、フィブリル化可能なフルオロカーボン重合体粉末に剪断力を付与することにより得られるので、まず上記フルオロカーボン重合体を用いてフィブリル状補強材のみを作製し、スルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体と混合し、又はスルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体の溶液中にフィブリル状補強材を分散し、キャスト製膜して補強された膜を作製してもよい。

【0031】しかし、膜中にフィブリル状補強材を均一に分散させるためには、上記フルオロカーボン重合体粉末とスルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体粉末を混合した後に((1)の工程)、混練して上記フルオロカーボン重合体粉末をフィブリル化させる((2)の工程)の方法が好ましい。また、フルオロカーボン重合体粉末をスルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体を重合した後の重合溶液に混合分散後、凝集させ、洗浄、乾燥してから混練してもよい。

【0032】このとき、スルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体と上記フルオロカーボン重合体粉末との混合物を2軸押出し成形してペレット化することにより混練される。また、先に上記混合物を混練しておいてから2軸押出し成形してもよい。

【0033】次いで得られたペレットは、(3)の工程で、好ましくは加熱下で1軸押出し成形されフィルム化される。また、(2)のペレット化する工程を経ずに、上記混合物を直接1軸押出し成形し、この1軸押出し成形の工程でフィルム化すると同時に上記フルオロカーボン重合体をフィブリル化してもよい。加熱下で1軸押出し成形する場合は、フィルムの温度が200～270°C程度となるよう成形することが好ましい。フィルム温度が200°C未満の場合は、吐出圧力が高くなりすぎ、生産性が低下するおそれがある。フィルム温度が270°Cを超えると得られる膜の表面が荒れて膜の厚さが不均一になるので好ましくない。このようにして(3)の工程を終えて得られるフィルムの厚さは80～500μm程度となる。

【0034】上記の工程で得られたフィルムは、フィブリル状補強材の量が増大すると表面の平滑性が低下してくるので、必要であれば加熱プレスにより平滑化を行う。(1)～(3)の工程では、主に加熱下で成形を行うため、スルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体を使用することが好ましい。

【0035】スルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体を使用した場合は、次いで加水分解、酸型化処理、洗浄、乾燥を行い((4)の工程)、スルホン酸基の前駆体基をスルホン酸基に変換させる。この(4)の

10

20

30

40

50

工程は、後述する(5)の工程の後に行ってもよく、(5)の工程で2軸延伸を複数回行う場合は(5)の工程の途中で行ってもよい。

【0036】次に、上記フィルムに延伸補助フィルムを例えば70～100°C程度に加熱したロールプレスを用いて加熱積層し、加熱下で2軸延伸し、延伸補助フィルムを剥がすことにより薄膜が得られる((5)の工程)。1回の延伸操作における延伸倍率は、使用するスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の種類により異なるが、面積倍率で30倍以下の倍率とすることが好ましい。上記2軸延伸は、何度繰り返し行ってもよく、繰り返し行うことで1μm未満の薄膜も得ることができる。

【0037】(3)の工程後に得られたフィルムの厚さが200μmを超える場合には、スルホン酸基前駆体型バーフルオロカーボン重合体を使用した場合であっても(4)の工程の前にまず(5)の工程によりフィルムの厚さを200μm以下に調整することが好ましい。すなわち、フィルムの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層し、必要に応じて1回以上2軸延伸を行う。フィブリル状補強材の量が増大すると2軸延伸により欠陥が発生しやすいので、2軸延伸後にフィルムを加熱プレスで160～200°C程度で熱処理することが好ましい。

【0038】上記(5)の工程において使用される延伸補助フィルムは、延伸可能であれば特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、エチレン-オレフィン共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体フィルム、エチレン-塩化ビニル共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。なかでもポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリプロピレンフィルムが好ましい。

【0039】特にアモルファス状態のポリエチレンテレフタレートフィルム及びキャスト製膜したポリプロピレンフィルムは、比較的低温で延伸でき延展性も良好であるので好ましい。延伸の際の温度は延伸補助フィルムの種類により異なるが、40～150°Cの温度範囲が延伸性の観点から好ましい。

【0040】本発明の固体高分子型燃料電池は、通常の手法に従い、例えば以下のようにして得られる。まず、白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末とスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の溶液を混合し均一分散液を得て、以下のいずれかの方法でガス拡散電極を形成して膜電極接合体を得る。膜はフィブリル状補強材で補強されたスルホン酸型バーフルオロカ

(6)

特開2001-345111

9

ーポン重合体からなる陽イオン交換膜を用いる。

【0041】第1の方法は、上記陽イオン交換膜の両面に上記均一分散液を塗布し乾燥後、両面を2枚のカーボンクロス又はカーボンペーパーで密着する方法である。第2の方法は、上記均一分散液を2枚のカーボンクロス又はカーボンペーパー上に塗布乾燥後、均一分散液が塗布された面が上記陽イオン交換膜と密着するように、上記陽イオン交換膜の両面から挟みこむ方法である。

【0042】得られた膜電極接合体は、燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成され導電性カーボン板からなるセパレータの間に挟まれ、セルに組み込まれて固体高分子型燃料電池が得られる。

【0043】上記のようにして得られる固体高分子型燃料電池では、アノード側には水素ガスが供給され、カソード側には酸素又は空気が供給される。アノードにおいては $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の反応が起り、カソードにおいては $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ の反応が起り、化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0044】

【実施例】【例1（実施例）】テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $CF_3=CF-OCF_2CF$  ( $CF_3$ )<sub>2</sub>O ( $CF_3$ )<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Fに基づく重合単位とからなる共重合体粉末（イオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂）9730gとPTFE粉末（商品名：フルオノンCD-1、旭硝子社製）270gとを混合し、2軸押出し成形によりペレット9500gを得た。得られたペレットを1軸押出し機によりフィルム化し、厚さ250μmのフィルムを得た。得られたフィルムを一旦220°Cの温度で加熱ロールプレスして表面を平滑化した後、延伸補助フィルムとして厚さ200μmのアモルファスポリエチレンテレフタレートフィルム2枚で両側から挟み、80°Cで加熱ロールプレスして延伸補助フィルムが両面に積層された膜を得た。

【0045】この積層膜を85°Cで各軸方向（1軸押出し機を通した方向（MD方向）及びMD方向に垂直な方向（TD方向））に対しそれぞれ1.4倍の2軸延伸を行い（面積延伸倍率2倍）、厚さ120μmの延伸膜が2枚の延伸補助フィルムに挟まれた積層膜を得た。得られた延伸膜を延伸補助フィルムが積層されたままの状態で180°Cの加熱ロールプレスにて熱処理した。次いで延伸補助フィルムを剥がした後、ジメチルスルホキシドと水酸化カリウムとを含む水溶液を用いて加水分解し、塩酸で酸型化処理、洗浄、乾燥して厚さ120μmの膜を得た。

【0046】この膜を再び延伸補助フィルムとして厚さ200μmのアモルファスポリエチレンテレフタレートフィルムで両側から挟んで上記同様に加熱積層し、85°Cで各軸方向につき2倍の2軸延伸を行い（面積延伸倍率4倍）、延伸補助フィルムを剥がして厚さ30μmのフィブリル補強膜を得た。得られた膜の厚さを5cm間

10

10

隔で10点測定したが、厚さのバラツキは±3μmの範囲であった。

【0047】【補強膜断面の走査型電子顕微鏡観察】上記フィブリル補強膜断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。拡大倍率10000倍にて5ヶ所以上観察し、一辺5μm角の領域内で繊維径1μm以下のフィブリル数を数えたところ、全フィブリル数の98%であった。

【0048】【フィブリル補強膜の引裂強さ測定】上記フィブリル補強膜を、90°Cの純水中に10時間浸漬した後、幅5cm、長さ15cmの短冊状サンプルを切り出した。このサンプルは、長さ方向がMD方向と一致するサンプルと、長さ方向がTD方向と一致するサンプルとを各5サンプルとした。各サンプルは、長さ方向に沿って2等分するように、短辺の中央から長さ15cmの半分の7.5cmまで切れ目を入れた。切れ目部分から引き裂かれるように切れ端の一方を引張り試験機の上部チャックに、もう一方を下部チャックに取り付け、25°Cにて200mm/分の速度でチャック間を広げ、引裂荷重を測定した。引裂強さは引裂荷重をサンプルの厚さで除して算出し、5サンプルの平均値をとった。得られたフィブリル補強膜の引裂強さはMD方向が2.5N、TD方向が1.5Nであった。

【0049】【フィブリル補強膜の抵抗測定】上記フィブリル補強膜から5mm幅の短冊状膜サンプルを作製し、その表面に白金線（直径：0.2mm）を幅方向と平行になるように5mm間隔に5本押し当て、90°C、相対湿度95%の恒温・恒湿装置中にサンプルを保持し、交流10kHzにおける白金線間の交流インピーダンスを測定することにより交流比抵抗を求めた。5mm間隔に白金線を5本押し当てるため、極間距離を5、10、15、20mmに変化させることができるの、各種間距離における交流抵抗を測定し、極間距離と抵抗の勾配から膜の比抵抗を算出することで白金線と膜との間の接触抵抗の影響を除外した。極間距離と抵抗測定値との間には良い直線関係が得られ、勾配と厚さから次式により比抵抗を算出した。

比抵抗R (Ω·cm) = サンプルの幅 (cm) × サンプルの厚さ (cm) × 抵抗極間勾配 (Ω/cm)  
得られたフィブリル補強膜の比抵抗は5Ω·cmであった。

【0050】【燃料電池の作製及び評価】燃料電池セルは以下のようにして組み立てた。テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $CF_3=CF-OCF_2CF$  ( $CF_3$ )<sub>2</sub>O ( $CF_3$ )<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Hに基づく重合単位とからなる共重合体（イオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂）と白金担持カーボンとを1:3の質量比で含みエタノールを溶媒とする塗工液を、カーボンクロス上にダイコート法で塗工し、乾燥して厚さ10μm、白金担持量0.5mg/cm<sup>2</sup>のガス拡散電極層を形成した。

【0051】上記カーボンクロス2枚を、それぞれのガ

(7)

特開2001-345111

11

ス拡散電極層が内側を向くように対向させ、その間に上記フィブリル補強膜を挟み、平板プレス機を用いてプレスして膜電極接合体を作製した。この膜電極接合体の両外側にガス通路用の細溝をジグザグ状に切削加工したカーボン板製のセパレータ、さらにその外側にヒータを配置し、有効膜面積25cm<sup>2</sup>の燃料電池を組み立てた。

【0052】燃料電池の温度を80°Cに保ち、カソードに空気、アノードに水素をそれぞれ1.5気圧で供給した。電流密度1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.62Vであった。さらに、上記の燃料電池を80°C、電流密度1A/cm<sup>2</sup>で連続運転を行った。1000時間後の端子電圧は0.62Vであり、変化がなかった。

【0053】【例2(実施例)】テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とCF<sub>3</sub>=CF-OCF<sub>3</sub>、CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>FCに基づく重合単位とからなる共重合体粉末を9600gに変更し、PTFE粉末を400gに変更した以外は例1と同様にしてペレットを得た後にフィルム化し、厚さ250μmのフィルムを得た。このフィルムを用いて例1と同様にして延伸し、厚さ30μmのフィブリル補強膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、±3μmの範囲であった。

【0054】得られたフィブリル補強膜を例1と同様にして評価したところ、繊維径1μm以下のフィブリル数は全フィブリル数の96%であった。また、フィブリル補強膜の引裂強さは、MD方向が5.5N/mm、TD方向が18N/mmであり、交流比抵抗は8Ω·cmであった。

【0055】上記フィブリル補強膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.61Vであった。また、1000時間後の端子電圧は0.61Vであり、変化がなかった。

【0056】【例3(実施例)】例1におけるフィブリル補強膜作製の途中で得た厚さ250μmのフィルムを用い、加熱ロールプレスで平滑後、その両面に、延伸補助フィルムとして厚さ200μmのアモルファスポリエチレンテレフタレートフィルムを例1と同様にして横層した膜を得た。この横層膜を85°CでMD方向及びTD方向に対し3倍の2軸延伸を行い(面積延伸倍率9倍)、厚さ30μmの延伸膜が2枚の延伸補助フィルムに挟まれた横層膜を得た。この延伸膜を例1と同様に熱処理し、延伸補助フィルムを剥がした後、加水分解、酸型化、洗浄、乾燥して厚さ30μmのフィブリル補強膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、±3μmの範囲であった。

【0057】得られたフィブリル補強膜を例1と同様に評価したところ、繊維径1μm以下のフィブリル数は全

10

12

フィブリル数の97%であった。またフィブリル補強膜の引裂強さは、MD方向が2.2N/mm、TD方向が14N/mmであり、交流比抵抗は5Ω·cmであった。

【0058】上記フィブリル補強膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.60Vであった。また、1000時間後の端子電圧は0.60Vであり、変化がなかった。

【0059】【例4(比較例)】例1におけるフィブリル補強膜作製の途中で得られた厚さ250μmのフィルムを用い、180°Cの温度で加熱ロールプレス装置を用いてロール圧延成形することにより膜の厚さを薄くし、厚さ100μmのフィブリル補強膜を得た。この膜を例1と同様に加水分解、酸型化、洗浄、乾燥して厚さ100μmのフィブリル補強膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、±15μmのバラツキがあった。

【0060】得られたフィブリル補強膜を例1と同様に評価したところ、繊維径1μm以下のフィブリル数は全フィブリル数の90%であった。またフィブリル補強膜の引裂強さは、MD方向が1.6N/mm、TD方向が10N/mmであり、交流比抵抗は5Ω·cmであった。

【0061】上記フィブリル補強膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.54Vであった。また、1000時間後の端子電圧は0.52Vであった。

30

【0062】【例5(比較例)】例4における膜の作製において、加熱ロールプレスにより厚さが70μm以下の膜を作製することを試みた。厚さ70μmの膜を得て、得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、厚さのバラツキが±25μmとなり、均一な厚さの膜が得られなかった。

40

【0063】【例6(実施例)】例1において、加水分解、酸型処理後の延伸倍率を1.1倍(面積倍率1.2倍)とした以外は例1と同様にして、厚さ100μmのフィブリル補強膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、±5μmの範囲であった。得られたフィブリル補強膜を例1と同様に評価したところ、繊維径1μm以下のフィブリル数は全フィブリル数の95%であった。またフィブリル補強膜の引裂強さは、MD方向が2.0N/mm、TD方向が16N/mmであり、交流比抵抗は8Ω·cmであった。

50

【0064】上記フィブリル補強膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電

(8)

特開2001-345111

13

圧を測定したところ、端子電圧は0.53Vであったが、1000時間後の端子電圧は0.53Vで変化がなかった。

【0065】【例7(実施例)】例1において、2軸押し出し成形してペレット化するかわりに2本ロールを用いて230°Cで共重合体粉末とPTFEとの混合物を混練した。得られた混練物を破碎機で破碎した後、例1と同様にして1軸押し出し成形してフィルム化し、厚さ250μmのフィルムを得た。このフィルムを用いて例1と同様に1軸押し出し成形してフィルム化し、厚さ30μmのフィブリル補強膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、±3μmの範囲であった。

【0066】得られたフィブリル補強膜を例1と同様に評価したところ、繊維径1μm以下のフィブリル数は全フィブリル数の55%であった。またフィブリル補強膜の引張強さは、MD方向が0.8N/mm、TD方向が1.8N/mmであり、交流比抵抗は6Ω·cmであった。

【0067】上記フィブリル補強膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.57Vであり、1000時間後の端子電圧は0.51Vであった。\*

14

\*【0068】【例8(比較例)】テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とCF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Fに基づく重合単位とかなる共重合体のみを用い、例1と同様にしてフィルム化し、厚さ50μmの、フィブリル状補強材を含有しない膜を作製した。この膜を例1と同様に加水分解、酸型化、洗浄、乾燥して厚さ50μmの膜とした。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、±5μmの範囲であった。

10 【0069】得られた膜を例1と同様に評価したところ、引張強さは、MD方向が0.4N、TD方向が0.6Nであり、交流比抵抗は5Ω·cmであった。上記膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/cm<sup>2</sup>のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.53Vであった。また、1000時間後の端子電圧は0.50Vであった。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、従来膜にない低い電気抵抗と高い機械的強度を有しあつ厚さが均一な、補強された陽イオン交換膜を固体高分子電解質としているので、初期性能に優れかつ長期的性能の安定性にも優れた固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 本村 了

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4J100 AC26P AE38Q BA02Q BA07Q

BA56Q BB12Q CA04 JA15

JA16

5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB08

BB10 CX02 CX05 EE19 HH03

HH05 HH08